



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000147824 A

(43) Date of publication of application: 26.05.00

(51) Int. Cl.

G03G 9/08  
C09K 3/00

(21) Application number: 10316467

(22) Date of filing: 06.11.98

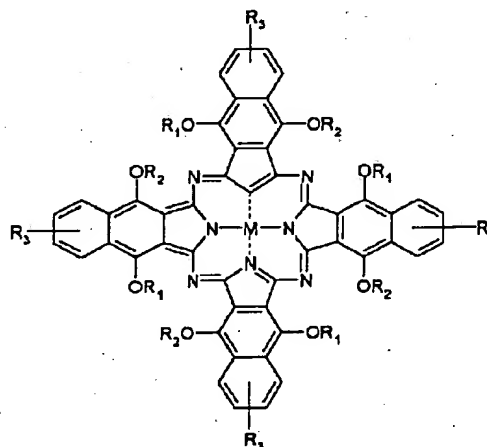
(71) Applicant: MITSUI CHEMICALS  
INCYAMAMOTO CHEM INC(72) Inventor: MATSUZAKI YORIAKI  
OI TATSU(54) NEAR INFRARED ABSORBER FOR  
ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND TONER  
CONTAINING SAME

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a near infrared absorber for the electrophotographic toner capable of enhancing the efficiency of absorption of light energy and conversion of light energy into heat energy and fixation strength in flash fixation by using the specified near infrared absorber.

**SOLUTION:** The near infrared absorber to be used is represented by the formula in which each of R1 and R2 is, independently, an optionally substituted alkyl group; R3 is an H atom or a nitro or NH2 group optionally substituted by R4 and 5; each of R4 and R5 is, independently, an optionally substituted alkyl or such aryl or such alkyl- or aryl-carbonyl or such alkyl- or aryl-sulfonyl group; and M is 2 H atoms, or divalent metal atom, or tri- or tetra-valent substituted metal atom or oxy-metal atom.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO





(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-147824

(P 2000-147824A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

3 4 1

2H005

C 0 9 K 3/00

1 0 5

C 0 9 K 3/00

1 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-316467

(22) 出願日

平成10年11月6日 (1998. 11. 6)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) 出願人 000179904

山本化成株式会社

大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

(72) 発明者 松▲崎▼ ▲頼▼明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(74) 代理人 100100893

弁理士 渡辺 勝 (外3名)

最終頁に続く

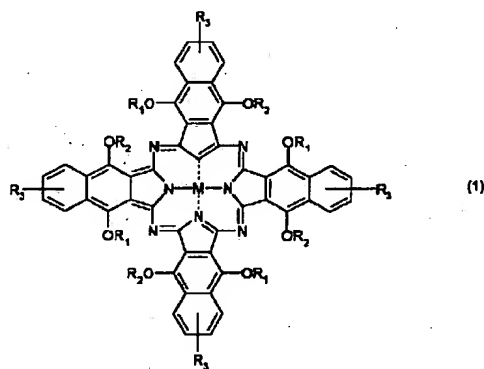
(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び該近赤外線吸収剤を含有する電子写真用トナー

## (57) 【要約】

【課題】 光エネルギーの吸収及び光エネルギー／熱エネルギー変換効率の優れた特性を有し、電子写真記録方式における、特にフラッシュ定着方式に使用されるトナーに添加することで記録特性、トナー定着性の優れた電子写真用トナーを提供し得る電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び該吸収剤を含む電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び該近赤外線吸収剤を含有する電子写真用トナー。

【化 1】



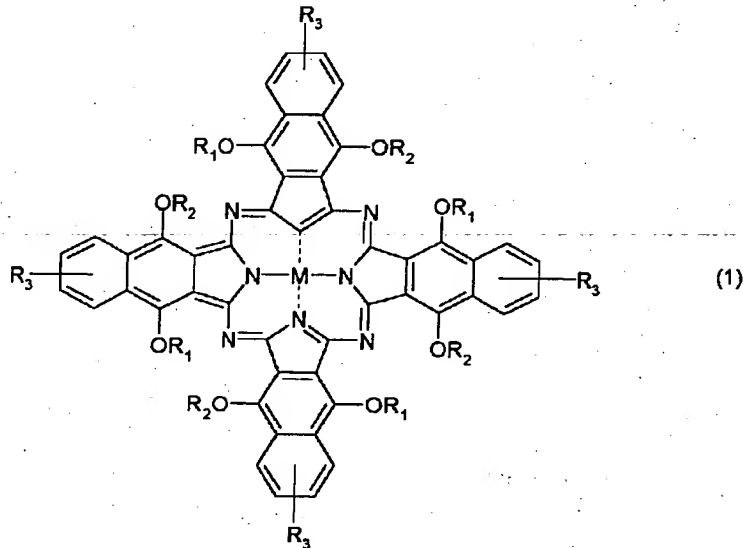
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々独立に置換されていてもよいアルキル基を、 $R_3$ はH、 $NO_2$ あるいは $NR_4R_5$  ( $R_4$ 、 $R_5$ は各々独立に、H、置換されていてもよいアルキル、アリール、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルキルスルホニル、又はアリールスルホニル基を示す)を示し、Mは2個の水素原子、2価の金属原子、3価または4価の置換金属、あるいはオキシ金属を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる電子写真\*

\*用トナー用近赤外線吸収剤。

【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々独立に、置換されていてもよいアルキル基、 $R_3$ は水素原子、ニトロ基あるいは $R_4$ 、 $R_5$ で置換されている窒素原子を示し、お互いに同一でも異なってもよく、 $R_4$ 、 $R_5$ は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基を示し、 $M$ は2個の水素原子、2価の金属原子、3価または4価の置換金属、あるいはオキシ金属を示す。)

【請求項2】  $R_1$ 、 $R_2$ が直鎖または分岐のアルキル基、 $R_3$ が水素原子、ニトロ基あるいはアミノ基である請求項1記載の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤。

【請求項3】  $M$ が、2個の水素原子、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Pd$ 、 $AlCl$ 、 $InCl$ 、 $TiO$ 、 $VO$ のいずれかである請求項1または2記載の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項5】 フラッシュ定着電子写真用であることを特徴とする請求項4記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法において、静電潜像を現像するために用いられる電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び該近赤外線吸収剤を含有する電子写真用トナーに関し、さらに詳しくは、フラッシュ定着方式において、特に定着強度の高い定着画像を与える電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、光導電性絶縁体を利用し、コロナ放電などにより該光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、様々な手段によって該光導電性絶縁体上に光像を照射することで静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像可視化し、必要に応じて紙等の記録媒体上にトナー画像を転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射等の手段により記録媒体上にトナー画像を定着させて複写物を得る。記録媒体上に転写されたトナー画像は、粉の状態で記録媒体に付着して画像を形成しており、例えば指で擦れば該画像は崩れてしまう。記録媒体上のトナー画像を定着させるためには、該トナーを溶融して記録媒体上に固着させることが必要である。その方法としては前記の加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射等の手段がある。中でも光定着法であるフラッシュ定着は、例えばキセノンフラッシュランプ等の放電管の閃光(800～1000nm)によって定着させる方法で、次のような特徴がある。

【0003】① 非接触定着であるため、現像時の画像の解像度を劣化させない。

② 電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である。

③ システムダウンにより定着器内に記録媒体が詰まっても発火しない。

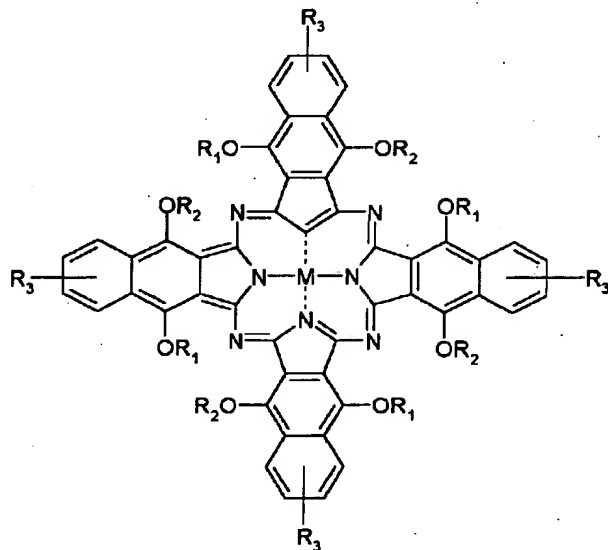
④ のりつき紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙等、記録媒体の材質や厚さに関係なく定着可能である。

【0004】このフラッシュ定着法は、キセノンフラッシュランプの放電管の閃光を照射することでトナーは閃光の光エネルギーを吸収し温度が上昇して軟化溶融し、記録媒体に密着、浸透する。閃光照射が終わった後は、温度が下がり固化して定着画像となって定着が終わり、記録媒体上に固定され画像の崩れが解消される。

【0005】このフラッシュ定着方式において、従来のカラートナーでは、着色剤は可視領域の吸収はあるものの、近赤外線領域の吸収が弱く、熱エネルギーへの変換効率が悪く、十分な定着が得られない。また、黒色トナーでは、着色剤であるカーボンブラック等の黒色色材が近赤外線領域にも吸収能を有してはいるが熱エネルギーへの変換効率は充分とは言えず、様々な問題点を有している。

【0006】フラッシュ定着トナーの定着における重要な特性の一つは、該トナーがフラッシュ光を効率良く吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換する必要がある。このような光エネルギーの吸収及び光エネルギー／熱エネルギー変換にかかわる特性を得るために、無機化合物のカーボンブラック等や有機化合物の近赤外線吸収色素等を添加し分散させたトナーが提案されている。

【0007】例えば、特開昭58-102247号公報ではシアニン系色素が、特開昭60-57858号公報では、ベンゼンジチオール系金属錯体色素が、特開平7-191492号公報では、アミニウム系色素が開示されている。これら開示の色素は、色素自体の耐熱性が悪く、例えば、結着樹脂と加熱し溶融混練してトナーを製作する際に熱分解してしまい、近赤外線吸収能が低下してしまう、また、光熱変換が不充分である等、様々な問題点を有しており満足できる定着強度には到っていない \*



【0012】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々独立に、置換されていてもよいアルキル基、 $R_3$ は水素原子、ニトロ基あるいは $R_4$ 、 $R_5$ で置換されている窒素原子を示し、お互いに同一でも異なってもよく、 $R_4$ 、 $R_5$ は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基を示し、Mは2個の水素原子、2価の金属原子、3価または

\*い。また、その他の近赤外線吸収色素での提案がなされているが、色素自体が可視領域にも吸収があるため着色しているものもあり、トナー化した場合、色調がずれてしまい、鮮明な色調の記録が得られない、光熱変換が充分でないため定着強度が悪い等の問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、光エネルギーの吸収及び光エネルギー／熱エネルギー変換効率を高めフラッシュ定着による定着強度を高めた電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び該近赤外線吸収剤を含有する電子写真用トナーを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、電子写真用トナー用近赤外線吸収剤に下記一般式(1)で表される近赤外線吸収剤を用いることで、光エネルギーの吸収及び光エネルギー／熱エネルギー変換効率の優れた特性を有していることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0010】すなわち、本発明の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤は、下記一般式(1)で表される近赤外線吸収剤である。

【0011】

【化2】

4価の置換金属、あるいはオキシ金属を示す。) 更には、該近赤外線吸収剤を含有させた電子写真用トナーに関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤は前記一般式(1)で表わされる近赤外線吸収剤である。一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々独立に、置換されていてもよいアルキル基、 $R_3$ は水素原子、ニトロ基あるいは $R_4$ 、 $R_5$ で置換されている窒素原子を示し、お互いに同一でも異なってもよく、

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基を示し、Mは2個の水素原子、2価の金属原子、3価または4価の置換金属、あるいはオキシ金属を示す。

【0014】なお、本発明の近赤外線吸収剤は、置換基R<sub>3</sub>の置換位置の異なった異性体化合物や、合成において副生する置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>の異なった化合物等も含んでもよい。

【0015】以下、本発明について詳細に説明するが、何らこれらに限定されるものではない。

【0016】一般式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>において、置換されていてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、クロロエチル基、プロモエチル基、トリフルオロメチル基等のハロゲンアルキル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロボキシエチル基、ブトキシエチル基等のアルコキシアルキル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基等のヒドロキシポリエーテル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロボキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエチル基等のアルコキシポリエーテル基等が例示される。

【0017】R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>において、置換されていてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、クロロエチル基等のハロゲンアルキル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロボキシエチル基、ブトキシエチル基等のアルコキシアルキル基等が例示され、置換されていてもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、4-プロモフェニル基、2-メチルフェ

ニル基、2-エチルフェニル基、2-プロピルフェニル基、2-*t*-ブチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-エトキシフェニルチオ基、2-ヒドロキシフェニルチオ基、2-クロロフェニル基、2-プロモフェニル基等が例示され、置換されていてもよいアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、*iso*-ブチリル基、バレリル基、*iso*-バレリル基、トリメチルアセチル基、ヘキサノイル基、*tert*-ブチルアセチル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、2-エチルヘキサノイル基等のアルキルカルボニル基、シクロペンタンカルボニル基、6-クロロヘキサノイル基、6-プロモヘキサノイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロプロピオニル基、パーフルオロオクタノイル基等のハロゲンアルキルカルボニル基、メトキシアセチル基等のアルコキシアルキルカルボニル基等が例示され、置換されていてもよいアリールカルボニル基としては、ベンゾイル基、*o*-クロロベンゾイル基、*m*-クロロベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*o*-フルオロベンゾイル基、*m*-フルオロベンゾイル基、*p*-フルオロベンゾイル基、*o*-アセチルベンゾイル基、*m*-アセチルベンゾイル基、*p*-アセチルベンゾイル基、*o*-メトキシベンゾイル基、*m*-メトキシベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基、*o*-メチルベンゾイル基、*m*-メチルベンゾイル基、*p*-メチルベンゾイル基、*o*-トリフルオロメチルベンゾイル基、*p*-トリフルオロメチルベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、4-(トリフルオロメチル)ベンゾイル基等が例示され、置換されていてもよいアルキルスルホニル基としては、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、プロパンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ヘプタンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基等のアルキルスルホニル基、2-クロロエタンスルホニル基、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等のハロゲンアルキルスルホニル基、ベンジルスルホニル基等が例示され、置換されていてもよいアリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、*o*-クロロベンゼンスルホニル基、*m*-クロロベンゼンスルホニル基、*p*-クロロベンゼンスルホニル基、*o*-フルオロベンゼンスルホニル基、*m*-フルオロベンゼンスルホニル基、*p*-フルオロベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、*o*-メトキシベンゼンスルホニル基、*m*-メトキシベンゼンスルホニル基、*p*-メトキシベンゼンスルホニル基、*o*-メチルベンゼンスルホニル基、*m*-メチルベンゼンスルホニル基、*p*-メチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、4-*tert*-ブチルベンゼンスルホニル基、*N*-アセチルスルファニリル基等が例示される。

【0018】特に、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>として直鎖または分岐のアルキル基、R<sub>3</sub>として水素原子、ニトロ基またはアミノ

基である近赤外線吸収剤が好ましい。

【0019】Mで表される2価の金属としては、Cu (II)、Zn (II)、Fe (II)、Co (II)、Ni (II)、Ru (II)、Rh (II)、Pd (II)、Pt (II)、Mn (II)、Mg (II)、Ti (II)、Be (II)、Ca (II)、Ba (II)、Cd (II)、Hg (II)、Pb (II)、Sn (II) 等が例示される。

【0020】1置換の3価金属としては、Al-Cl、Al-Br、Al-F、Al-I、Ga-Cl、Ga-F、Ga-I、Ga-Br、In-Cl、In-Br、In-I、In-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Tl-F、Al-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、Al-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (C H<sub>3</sub>)、In-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、In-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)、In-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、Mn (OH)、Mn (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、Mn [OS i (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、Fe-Cl、Ru-Cl 等が例示される。

【0021】2置換の4価金属としては、CrCl<sub>2</sub>、SiCl<sub>2</sub>、SiBr<sub>2</sub>、SiF<sub>2</sub>、SiI<sub>2</sub>、ZrCl<sub>2</sub>、GeCl<sub>2</sub>、GeBr<sub>2</sub>、GeI<sub>2</sub>、GeF<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、TiCl<sub>2</sub>、TiBr<sub>2</sub>、TiF<sub>2</sub>、Si (OH)<sub>2</sub>、Ge (OH)<sub>2</sub>、Zr (OH)<sub>2</sub>、Mn (OH)<sub>2</sub>、Sn (OH)<sub>2</sub>、Ti (R)<sub>2</sub>、Cr (R)<sub>2</sub>、Si (R)<sub>2</sub>、Sn (R)<sub>2</sub>、Ge (R)<sub>2</sub> [Rはアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す]、Si (OR')<sub>2</sub>、Sn (OR')<sub>2</sub>、Ge (OR')<sub>2</sub>、Ti (OR')<sub>2</sub>、Cr (OR')<sub>2</sub> [R'はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、トリアルキルシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基およびその誘導体を表す]、Sn (SR'')<sub>2</sub>、Ge (SR'')<sub>2</sub> [R''はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す] 等が例示される。

【0022】オキシ金属の例としては、VO、MnO、TiO等が例示される。

【0023】特に好ましいMは、2個の水素原子、Ni、Cu、Zn、Pd、AlCl、InCl、TiO、VOである。

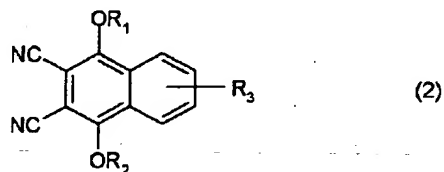
【0024】本発明の一般式(1)で表わされる近赤外線吸収剤は、例えば、下記式(2)で表されるジシアノナフタレン誘導体と金属あるいは金属化合物とを、溶媒中で反応させることにより製造できる。また、Mが2個の水素原子である無金属の近赤外線吸収剤は、例えば、溶媒中、塩基存在下、下記式(2)で表されるジシアノナフタレン誘導体を反応させることで製造できる。なお、出発物質である化合物(2)は、入手しやすさ、合成しやすさの点から、R<sub>3</sub>が水素原子であるジシアノナフタレン誘導体、あるいはニトロ基が5位に置換したジシアノナフタレン誘導体が好ましい。

【0025】ニトロ基が5位に置換したジシアノナフタレン誘導体の具体的な合成法としては、ジクロロナフトキノンを原料に、有機合成化学第16巻第10号(1958)に

記載されるニトロ化、続いて日本化学会誌No. 12(1981)記載の方法にてジシアノ体を合成し、得られたジオールをアルキル化して容易に得られる。ニトロ基が6位に置換したジシアノナフタレン誘導体についても同様に得られる。R<sub>3</sub>が水素原子であるジシアノナフタレン誘導体は、ジクロロナフトキノンを原料に、前記のニトロ化反応以降のシアノ化、アルキル化反応を行い容易に得られる。

【0026】

10 【化3】



【0027】(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は、一般式(1)と同じ意味を示す。)

一般式(1)において、Mが金属あるいは金属化合物である近赤外線吸収剤の製造方法を挙げる。

20 【0028】金属あるいは金属化合物としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pb、Mg、Ca、Ba、Be、Cd、Hg及びこれらのハロゲン化物、カルボン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。特に金属のハロゲン化物またはカルボン酸塩が好ましく用いられ、これらの例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0029】金属あるいは金属化合物の使用量は、一般式(2)のジシアノナフタレン誘導体に対して0.2~0.6倍モル、好ましくは0.25~0.4倍モルである。

【0030】反応に使用される溶媒としては沸点100℃以上、好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例として、n-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等のアルコール溶媒、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2

ーピロリドン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、N, N-ジメチルアセトアミド、尿素等の高沸点溶媒が挙げられる。

【0031】溶媒の使用量はジシアノナフタレン誘導体に対して1~100倍重量、好ましくは5~20倍重量である。

【0032】反応に際しては、触媒としてモリブデン酸アンモニウム、或いはDBU (1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン) を添加しても良い。添加量はジシアノナフタレン誘導体1モルに対して、0. 1~10モル、好ましくは0. 5~2モルである。

【0033】反応温度は100~300℃、好ましくは130~220℃である。

【0034】一般式(1)において、Mが2個の水素原子である無金属の近赤外線吸収剤の製造方法を挙げる。

【0035】塩基としては、DBU (1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン) や、 $\text{KOCH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_3$ 等のアルカリ金属のアルコラート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】塩基の使用量は、一般式(2)のジシアノナフタレン誘導体に対して0. 1~2倍モル、好ましくは0. 2~0. 8倍モルである。

【0037】反応に使用される溶媒としては沸点60℃以上、好ましくは90℃以上、さらに好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例として、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、n-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等のアルコール溶媒、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、尿素等の高沸点溶媒が挙げられる。

【0038】溶媒の使用量はジシアノナフタレン誘導体に対して1~100倍重量、好ましくは5~20倍重量である。

【0039】反応において、触媒としてモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量はジシアノナフタレン誘導体1モルに対して、0. 01~10モル、好ましくは0. 1~2モルである。

【0040】反応温度は60~250℃、好ましくは100~200℃、さらに好ましくは130~180℃である。

【0041】反応終了後の後処理としては、反応後に溶

媒を留去するか、又は反応液を近赤外線吸収剤に対する貧溶媒に排出して析出物を濾過することにより目的化合物が得られる。また、更に再結晶或いはカラムクロマトグラフィーにより精製することで、より高純度の近赤外線吸収剤を得ることができる。

【0042】更に、本発明の電子写真用トナーについて説明する。

【0043】本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂、前記の近赤外線吸収剤、及び着色剤から構成される。

【0044】使用する結着樹脂としては、特に限定されるものではないが、一般に使用されている高分子樹脂が使用可能であり、例えば、ポリスチレン、スチレンとアクリレートまたはメタクリレートとの共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール系樹脂、炭化水素系樹脂、石油系樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用してもよい。

【0045】近赤外線吸収剤としては、前記のものであり、添加量は、トナーのフラッシュ定着強度等によって異なるが、結着樹脂に対して、0. 01~50重量%が好ましい。更に、定着強度をコントロールするため、その他の近赤外線吸収色素、例えば、アントラキノン系色素、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、アミニウム系色素、インモニウム系色素、ニッケルジチオール系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素等を添加してもよい。

【0046】着色剤としては、特に限定されるものではないが、一般に使用されている顔料や染料等であり、例えば、黒色トナーの場合はカーボンブラック、ニグロシン染料等が挙げられ、カラートナーの場合は、キノフタロン系色素、アゾ系色素、アゾメチン系色素、アントラキノン系色素、ベンジジン系色素、キナクリドン系色素、ローダミン系色素、キノイミン系色素、キサンテン系色素、フタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素等が挙げられる。これらの使用量は、結着樹脂100重量部に対して、0. 1~50重量部が好ましい。

【0047】更に、電子写真用トナーには、必要に応じて、電荷制御剤、流動性改質剤、熱特性、物理特性等を調整する目的で各種可塑剤、離型剤、紫外線吸収剤等を添加することもできる。

【0048】電荷制御剤として、例えば、正帯電制御剤では、四級アンモニウム塩、グアナミン誘導体、アミン変性スチレン-アクリル樹脂、ベンゾチアゾール誘導体等が挙げられ、負帯電制御剤では、アルキルサリチル酸の金属錯体、多環体サリチル酸金属塩、ジカルボン酸の金属錯体等が挙げられ、これにより電荷を調整することができる。その添加量は、樹脂の帯電性、着色剤の含有量、その他添加剤等の帯電性等の条件を考慮した上で決定するが、着色トナー樹脂1重量部に対して、0. 01~5重量部が好ましい。



【0049】また、流動性改質剤として、例えば、コロイダルシリカが挙げられ、その添加量は着色トナー樹脂 1 重量部に対して、0.01~5 重量部が好ましい。また、ポリオレフィン系ワックス及び天然ワックスを併用することもできる。

【0050】トナーの製造方法は、公知の方法で行うことができる。例えば、結着樹脂、近赤外線吸収剤、及び着色剤を、加圧用ニーダ、ロールミル、押し出し機等により溶融混練り、均一分散させ、粉碎機、ジェットミル等により微粉碎し、分級機により分級して所望のトナーを得ることができる。

【0051】このようにして製造したトナーは、公知の熱ロール、圧力定着、溶剤定着、光定着等のいずれの定着方法でも用いることができるが、光定着、特にフラッシュ定着法で用いた場合に効果が大きい。本発明の電子写真用トナーは、キャリアと混合され 2 成分系現像剤と \*

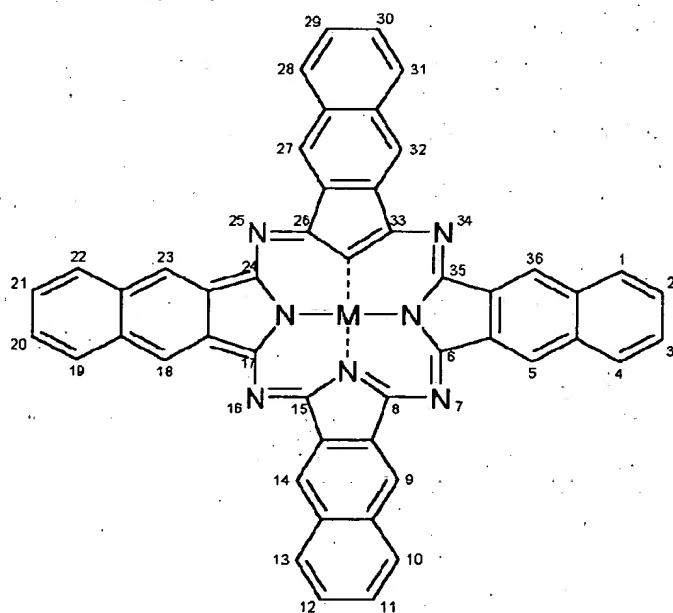
\*して用いることもできる。キャリアとしては、フェライト粉末や樹脂中に微粉末磁性体を分散させたもの、キャリア表面を樹脂により被覆した樹脂コートキャリア等が挙げられる。

#### 【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これによりなんら制限されるものではない。なお、「部」は重量部を示し、また、近赤外線吸収剤において、置換基 R<sub>3</sub> の置換位置については下記式に示すように、1 または 4、10 または 13、19 または 22、28 または 31 位である場合を α 位と表現し、2 または 3、11 または 12、20 または 21、29 または 30 位である場合を β 位と表現する。

#### 【0053】

#### 【化 4】



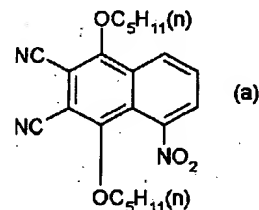
【化 5】

#### 【0054】実施例 1

近赤外線吸収剤 (b) の合成例

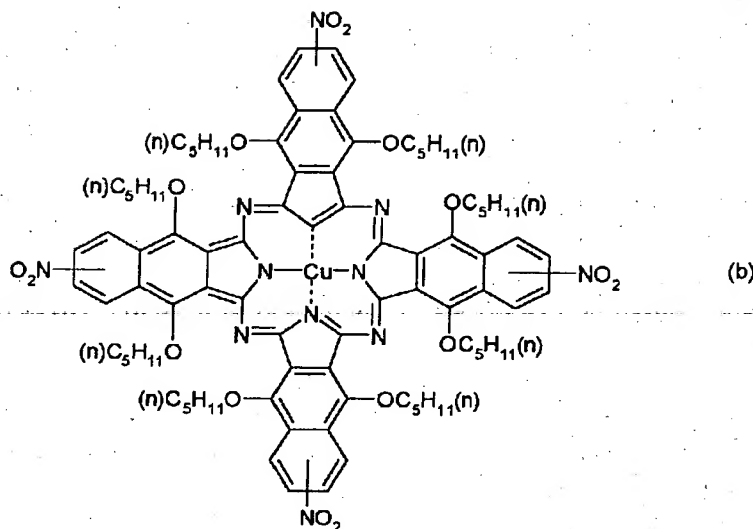
下記化合物 (a) 4.0 部、塩化銅 (I) 0.3 部、DBU 1.5 部、n-アミルアルコール 20 部を混合した後、還流下 6 時間攪拌した。冷却後、メタノール 100 mL に排出、析出物を濾別し、カラムクロマトグラフィーにて精製を行い、α 位にニトロ基が置換した近赤外線 40

#### 【0055】



#### 【0056】

#### 【化 6】



## トナーの調製方法

9.5部の結着樹脂（スチレン-アクリル酸共重合体；三洋化成製、「ハイマーTB-1000F」（商品名））、10部の上記近赤外線吸収剤（b）、5部のC. I. Pigment Blue 15:1（大日本インキ化学工業社製、「FASTOGEN Blue 5050」（商品名））をボールミルで粗粉碎し、次いでジェットミル粉碎機にて微粉碎した。更に分級して1~20 $\mu$ mを選択し、その10部に対しキャリア鉄（日本鉄粉製、「EFV250/400」（商品名））90部を均一に混合して現像剤とした。この青色トナーを市販複写機にセットし、未定着画像を記録した後、キセノンフラッシュランプを用いてフラッシュ定着させた。これより得られた記録画像を、セロハンテープ（住友3M製、「スコッチメンディングテープ」（商品名））を用いてテープ剥離後の記録画像の残存率を下記の式により算\*

\*出し定着強度として評価した。その結果、残存率90%と良好な定着強度であった。

【0057】残存率(%) = { (テープ剥離後の画像濃度) / (テープ剥離前の画像濃度) } × 100

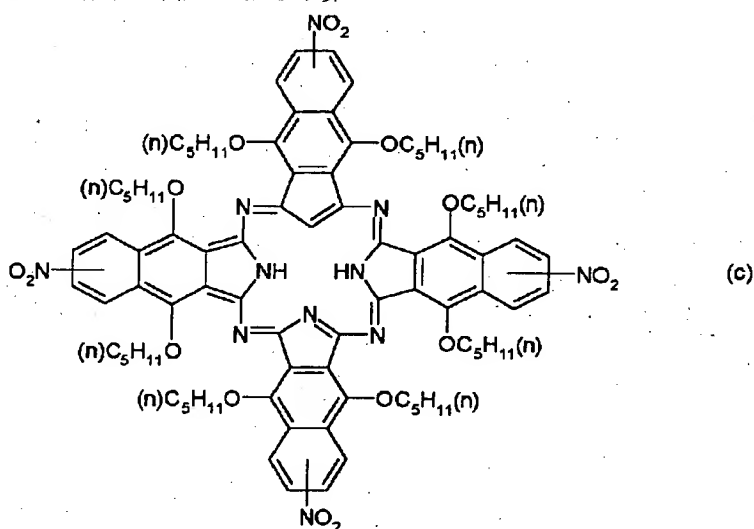
## 【0058】実施例2

近赤外線吸収剤（c）の合成例

n-アミルアルコール30部に、28%ナトリウムメチラート1.0部を加え、130℃まで加熱して30分攪拌した。30℃まで冷却後、前記化合物（a）3部を加えて、加熱し、還流下、7時間攪拌した。冷却後、メタノール200部に排出、析出物を濾別し、カラムクロマトグラフィーにて精製を行い、 $\alpha$ 位にニトロ基が置換した近赤外線吸収剤（c）1部を得た。

【0059】

【化7】



## 【0060】トナーの調製方法

実施例1のトナーの調製方法において、近赤外線吸収剤（b）を近赤外線吸収剤（c）に変えた以外は、同様にトナー及び現像剤を調製した。このように作製したトナ

ーを実施例1と同様な方法により、剥離試験を行ったところ、残存率91%となり定着強度は良好であった。

## 【0061】実施例3

トナーの調製方法

結着樹脂（ポリエステル樹脂；花王社製、「NE-2150 (ART-2009)」(商品名)）1320部、上記近赤外線吸収剤（b）30部、着色剤 C. I. Pigment Yellow 81（大日本インキ化学工業社製、「FASTOGEN SUPER YELLOW GRO」(商品名)）80部、電荷調整剤（日本化薬製、「カヤチャージN-4」(商品名)）20部、ワックス（三洋化成製、「ビスコール550P」(商品名)）50部を溶融混練後、ボールミルで粗粉碎し、次いでジェットミル粉碎機にて微粉碎した。更に分級して 1~20 $\mu$ m を選択しトナーを調製した。次にフェライトキャリア（日立金属社製、「KBN-100」(商品名)）を均一に混合して現像剤とした。このように作製したトナーを実施例 1 と同様な方法により、剥離試験を行ったところ、残存率 87% となり定着強度は良好であった。

#### 【0062】実施例 4

##### トナーの調製方法

結着樹脂（エポキシ樹脂；大日本インキ工業社製、「エピクロン 1191」(商品名)）95部、上記近赤外線 20 吸収剤（b）10部、着色剤（東洋インキ社製、「Li \*

\*onol Red CP-A」(商品名)）5部、電荷調整剤（オリエント化学工業社製、「ボントロン P-5.1」(商品名)）1部を溶融混練後、ボールミルで粗粉碎し、次いでジェットミル粉碎機にて微粉碎した。更に分級して 1~20 $\mu$ m を選択しトナーを調製した。次にフェライトキャリア（日立金属社製、「KBN-100」(商品名)）を均一に混合して現像剤とした。このように作製したトナーを実施例 1 と同様な方法により、剥離試験を行ったところ、残存率 90% となり定着強度は良好であった。

#### 【0063】実施例 5~40

実施例 1 で示したトナー調製方法において、近赤外線吸収剤（b）に変えて、表-1 に示す近赤外線吸収剤を用いた以外は同様にトナー及び現像剤を調製し、剥離試験を行った。その結果を表-1 に示す。全ての近赤外線吸収剤を含有するトナーを用いた剥離試験において、残存率が高く、フラッシュ定着での定着強度に優れていた。なお、表中、定着性評価は残存率が 80% 以上のものを“○”で表示した。

#### 【0064】

##### 【表 1】

表-1

実施例	構 造 式				定着性 評価
	M	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	
5	Cu	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
6	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	$\alpha$ -NH <sub>2</sub>	○
7	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	$\alpha$ -NHCOCH <sub>3</sub>	○
8	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	$\beta$ -NO <sub>2</sub>	○
9	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	H	○
10	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\beta$ -NO <sub>2</sub>	○
11	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\beta$ -NH <sub>2</sub>	○
12	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NHSO <sub>2</sub> Ph	○
13	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NHCOCH <sub>3</sub>	○
14	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NHCOPh(m)CF <sub>3</sub>	○
15	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NHCOCF <sub>3</sub>	○
16	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	○
17	Zn	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (l)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (l)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
18	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
19	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	○
20	Pd	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
21	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	○
22	AlCl	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
23	VO	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
24	TiO	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
25	Fe	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
26	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NH <sub>2</sub>	○
27	Co	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○
28	Ni	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	$\alpha$ -NO <sub>2</sub>	○

#### 【0065】

##### 【表 2】

表-1 (続き)

実施例	構 造 式				定着性 評価
	M	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	
29	Cu	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	α-NO <sub>2</sub>	○
30	"	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	α-NO <sub>2</sub>	○
31	"	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	α-NHCOCH <sub>2</sub> Ph	○
32	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	α-NO <sub>2</sub>	○
33	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	β-NO <sub>2</sub>	○
34	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	α-NO <sub>2</sub>	○
35	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	α-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	○
36	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	α-NHCOCH <sub>2</sub> Cl	○
37	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	α-NO <sub>2</sub>	○
38	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	α-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	○
39	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	α-NO <sub>2</sub>	○
40	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	β-NO <sub>2</sub>	○

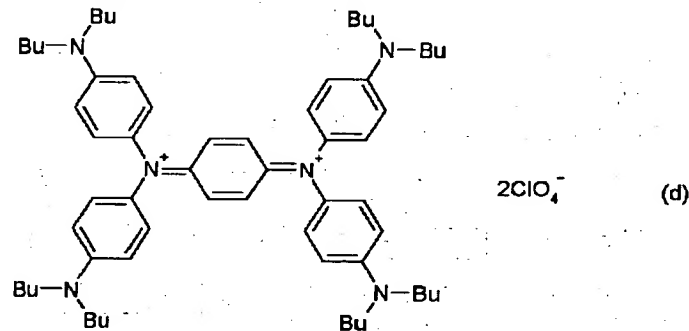
## 【0066】比較例

下記化合物(d)を用いた以外は、実施例1と同様にトナー及び現像剤を調製し、定着性の評価を行った。その結果、テープ剥離試験による記録画像の残存率が30%\*

\*以下となり、本発明の近赤外線吸収剤を用いたトナーに比べ定着強度が悪く、定着不十分であった。

【0067】

【化8】



## 【0068】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤は、光エネルギーの吸収及び光エネルギー/熱エネ※30

※ルギー変換効率の優れた特性を有するものであり、電子写真記録方式における、特にフラッシュ定着方式に使用されるトナーに好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大井 龍

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 CA25 FB03